(19) **JAPANESE PATENT OFFICE**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06173652 A**

(43) Date of publication of application: **21.06.94**

(51) Int. Cl **F01N 3/08**
F01N 3/10
F01N 3/24

(21) Application number: **04324279**

(22) Date of filing: **03.12.92**

(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**

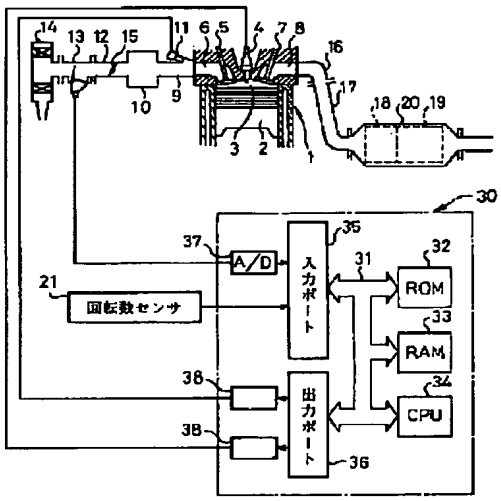
(72) Inventor: **TAKESHIMA SHINICHI**
SETO SATOMI
TANAKA TOSHIAKI
IGUCHI SATORU

(54) **EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent damage of NO_x absorbent caused by sulfur by absorbing SO_x in SO_x absorbent and absorbing only NO_x in NO_x absorbent when lean air-fuel mixture is burnt, and rleasing the SO_x and the NO_x respectively from the SO_x absorbent and the NO_x absorbent when oxygen concentration in exhaust gas is lowered.

CONSTITUTION: A casing 20 housing SO_x absorbent 18 and NO_x absorbent 19 is connected to an exhaust gas pipe 17. A spark plug 4 and a fuel injection valve 11 are controlled by an electronic control unit 30. The NO_x absorbent 19 absorbs NO_x when an air-fuel ratio of inflow exhaust gas is lean, and releases the absorbed NO_x when oxygen concentration is lowered. The SO_x absorbent 18 absorbs SO_x when an air-fuel ratio of the exhaust gas is lean, and protects the NO_x absorbent arranged downstream from the SO_x, and releases the SO_x when the oxygen concentration is lowered. When the air-fuel ratio of the exhaust gas becomes rich, The SO_x and the NO_x are released respectively from the SO_x absorbent 18 and the NO_x absorbent 19. In this way, the NO_x absorbent can be protected from sulfur.



COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

Express Mail EL039757835US

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平6－173652

(43)公開日　平成６年(1994)６月21日

(51)Int.Cl.[5]		識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｆ０１Ｎ	3/08	ＺＡＢ　Ａ			
	3/10	ＺＡＢ　Ａ			
	3/24	ＺＡＢ　Ｅ			
			Ｒ		

審査請求　未請求　請求項の数１(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平4－324279

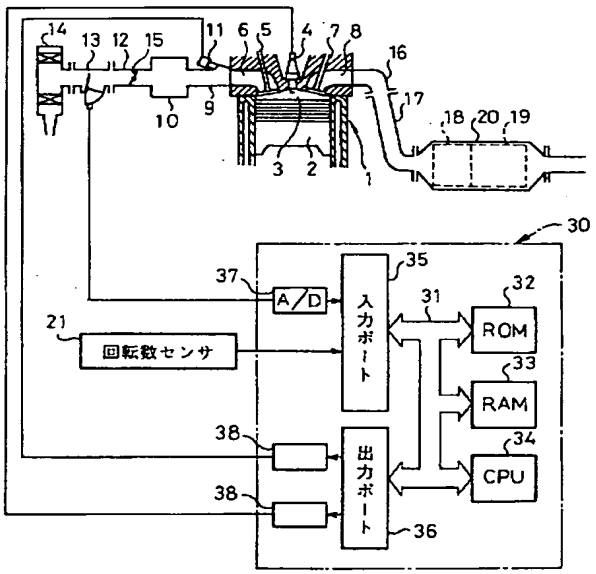
(22)出願日　平成４年(1992)12月３日

(71)出願人　000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町１番地
(72)発明者　竹島　伸一
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　瀬戸　里美
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　田中　俊明
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(74)代理人　弁理士　青木　朗　(外４名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　内燃機関の排気浄化装置

(57)【要約】
【目的】　NO_x 吸収剤のイオウ被害を防止する。
【構成】　流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにNO_x を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したNO_x を放出するNO_x 吸収剤１９を機関排気通路内に配置する。流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにSO_x を吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したSO_x を放出するSO_x 吸収剤１８をNO_x 吸収剤１９上流の機関排気通路内に配置する。リーン混合気が燃焼せしめられたときにSO_x をSO_x 吸収剤１８に吸収すると共にNO_x をNO_x 吸収剤１９に吸収し、混合気がリーンからリッチに切換えられたときにSO_x 吸収剤１８からSO_x が放出され、NO_x 吸収剤１９からNO_x が放出される。



16…排気マニホルド
18…ＳＯｘ吸収剤
19…ＮＯｘ吸収剤

Express Mail EL039757835US

【特許請求の範囲】

【請求項１】　流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにＮＯｘを吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したＮＯｘを放出するＮＯｘ吸収剤を機関排気通路内に配置すると共に、流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにＳＯｘを吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したＳＯｘを放出するＳＯｘ吸収剤をＮＯｘ吸収剤上流の機関排気通路内に配置し、リーン混合気が燃焼せしめられたときに機関排気通路内に排出される排気ガス中のＳＯｘをＳＯｘ吸収剤に吸収すると共に排気ガス中のＮＯｘをＮＯｘ吸収剤に吸収し、ＳＯｘ吸収剤およびＮＯｘ吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられたときにＳＯｘ吸収剤からＳＯｘを放出すると共にＮＯｘ吸収剤からＮＯｘを放出する内燃機関の排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は内燃機関の排気浄化装置に関する。

【０００２】

【従来の技術】リーン混合気を燃焼せしめるようにした内燃機関において、流入排気ガスの空燃比がリーンのときにはＮＯｘを吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したＮＯｘを放出するＮＯｘ吸収剤を機関排気通路内に配置し、リーン混合気を燃焼せしめた際に発生するＮＯｘをＮＯｘ吸収剤により吸収し、ＮＯｘ吸収剤のＮＯｘ吸収能力が飽和する前にＮＯｘ吸収剤への流入排気ガスの空燃比を一時的にリッチにしてＮＯｘ吸収剤からＮＯｘを放出させると共に放出されたＮＯｘを還元するようにした内燃機関が本出願人により既に提案されている。

【０００３】ところが燃料および機関の潤滑油内にはイオウが含まれているので排気ガス中にはＳＯｘが含まれており、従ってこの内燃機関ではこのＳＯｘもＮＯｘと共にＮＯｘ吸収剤に吸収される。しかしながらこのＳＯｘはＮＯｘ吸収剤への流入排気ガスの空燃比をリッチにしてもＮＯｘ吸収剤から放出されず、従ってＮＯｘ吸収剤内のＳＯｘの量は次第に増大することになる。ところがＮＯｘ吸収剤内のＳＯｘの量が増大するとＮＯｘ吸収剤が吸収しうるＮＯｘの量が次第に低下し、ついにはＮＯｘ吸収剤がＮＯｘをほとんど吸収できなくなってしまう。そこでＮＯｘ吸収剤上流の機関排気通路内にイオウ捕獲装置を設け、このイオウ捕獲装置によって排気ガス中に含まれるＳＯｘを捕獲するようにした内燃機関が本出願人により既に提案されている（特願平４－２０８０９０号参照）。この内燃機関では機関から排出されたＳＯｘがイオウ捕獲装置により捕獲されるのでＮＯｘ吸収剤にはＮＯｘのみが吸収されることになる。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこの内燃機関ではイオウ捕獲装置により捕獲されたＳＯｘはイオウ捕獲装置に流入する排気ガスの空燃比をリッチにしてもイオウ捕獲装置から放出されることなくイオウ捕獲装置内に捕獲され続ける。従ってイオウ捕獲装置によるＳＯｘ捕獲量は次第に増大し、イオウ捕獲装置のＳＯｘ捕獲能力が飽和するとＳＯｘがイオウ捕獲装置を素通りしてしまうためにＳＯｘがＮＯｘ吸収剤に吸収されてＮＯｘ吸収剤内に次第に蓄積するという問題が生ずる。

【０００５】

【課題を解決するための手段】本発明によれば上記問題点を解決するために、流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにＮＯｘを吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したＮＯｘを放出するＮＯｘ吸収剤を機関排気通路内に配置すると共に、流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにＳＯｘを吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したＳＯｘを放出するＳＯｘ吸収剤をＮＯｘ吸収剤上流の機関排気通路内に配置し、リーン混合気が燃焼せしめられたときに機関排気通路内に排出される排気ガス中のＳＯｘをＳＯｘ吸収剤に吸収すると共に排気ガス中のＮＯｘをＮＯｘ吸収剤に吸収し、ＳＯｘ吸収剤およびＮＯｘ吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられたときにＳＯｘ吸収剤からＳＯｘを放出すると共にＮＯｘ吸収剤からＮＯｘを放出するようにしている。

【０００６】

【作用】リーン混合気が燃焼せしめられたときには排気ガス中のＳＯｘがＳＯｘ吸収剤に吸収されるのでＳＯｘ吸収剤の下流に配置されたＮＯｘ吸収剤にはＮＯｘのみが吸収される。一方、ＳＯｘ吸収剤およびＮＯｘ吸収剤に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下せしめられるとＳＯｘ吸収剤からＳＯｘが放出され、ＮＯｘ吸収剤からＮＯｘが放出される。

【０００７】

【実施例】図１は本発明をガソリン機関に適用した場合を示している。図１を参照すると、１は機関本体、２はピストン、３は燃焼室、４は点火栓、５は吸気弁、６は吸気ポート、７は排気弁、８は排気ポートを夫々示す。吸気ポート６は対応する枝管９を介してサージタンク１０に連結され、各枝管９には夫々吸気ポート６内に向けて燃料を噴射する燃料噴射弁１１が取付けられる。サージタンク１０は吸気ダクト１２およびエアフローメータ１３を介してエアクリーナ１４に連結され、吸気ダクト１２内にはスロットル弁１５が配置される。一方、排気ポート８は排気マニホルド１６および排気管１７を介してＳＯｘ吸収剤１８およびＮＯｘ吸収剤１９を内蔵したケーシング２０に接続される。ＳＯｘ吸収剤１８はＮＯｘ吸収剤１９の上流に配置されており、図１に示す実施例ではＳＯｘ吸収剤１８およびＮＯｘ吸収剤１９が例えばアルミナからなる一つのモノリス型担体を用いて一体的に形成されている。

【０００８】電子制御ユニット３０はディジタルコンピュータからなり、双方向性バス３１によって相互に接続されたＲＯＭ（リードオンリメモリ）３２、ＲＡＭ（ランダムアクセスメモリ）３３、ＣＰＵ（マイクロプロセッサ）３４、入力ポート３５および出力ポート３６を具備する。エアフローメータ１３は吸入空気量に比例した出力電圧を発生し、この出力電圧がＡＤ変換器３７を介して入力ポート３５に入力される。また、入力ポート３５には機関回転数を表わす出力パルスを発生する回転数センサ２１が接続される。一方、出力ポート３６は対応する駆動回路３８を介して夫々点火栓４および燃料噴射弁１１に接続される。

【０００９】図１に示す内燃機関では例えば次式に基いて燃料噴射時間ＴＡＵが算出される。

ＴＡＵ＝ＴＰ・Ｋ

ここでＴＰは基本燃料噴射時間を示しており、Ｋは補正係数を示している。基本燃料噴射時間ＴＰは機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比を理論空燃比とするのに必要な燃料噴射時間を示している。この基本燃料噴射時間ＴＰは予め実験により求められ、機関負荷Ｑ／Ｎ（吸入空気量Ｑ／機関回転数Ｎ）および機関回転数Ｎの関数として図２に示すようなマップの形で予めＲＯＭ３２内に記憶されている。補正係数Ｋは機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比を制御するための係数であってＫ＝１．０であれば機関シリンダ内に供給される混合気は理論空燃比となる。これに対してＫ＜１．０になれば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも大きくなり、即ちリーンとなり、Ｋ＞１．０になれば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも小さくなる、即ちリッチとなる。

【００１０】この補正係数Ｋは機関の運転状態に応じて制御され、図３はこの補正係数Ｋの制御の一実施例を示している。図３に示す実施例では暖機運転中は機関冷却水温が高くなるにつれて補正係数Ｋが徐々に低下せしめられ、暖機が完了すると補正係数Ｋは１．０よりも小さい一定値に、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比がリーンに維持される。次いで加速運転が行われれば補正係数Ｋは例えば１．０とされ、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比とされ、全負荷運転が行われれば補正係数Ｋは１．０よりも大きくされる、即ち機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比はリッチにされる。図３からわかるように図３に示される実施例では暖機運転時、加速運転時および全負荷運転時を除けば機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比は一定のリーン空燃比に維持されており、従って大部分の機関運転領域においてリーン混合気が燃焼せしめられることになる。

【００１１】図４は燃焼室３から排出される排気ガス中の代表的な成分の濃度を概略的に示している。図４からわかるように燃焼室３から排出される排気ガス中の未然ＨＣ，ＣＯの濃度は燃焼室３内に供給される混合気の空燃比がリッチになるほど増大し、燃焼室３から排出される排気ガス中の酸素O_2の濃度は燃焼室３内に供給される混合気の空燃比がリーンになるほど増大する。

【００１２】ケーシング２０内に収容されているNO_x吸収剤１９は例えばアルミナを担体とし、この担体上に例えばカリウムＫ、ナトリウムＮａ、セシウムＣｓのようなアルカリ金属、バリウムＢａ、カルシウムＣａのようなアルカリ土類、ランタンＬａ、イットリウムＹのような希土類から選ばれた少くとも一つと、白金Ｐｔのような貴金属とが担持されている。なお、このNO_x吸収剤１９にはリチウムＬｉを添加することが好ましい。機関吸気通路およびNO_x吸収剤１９上流の排気通路内に供給された空気および燃料（炭化水素）の比をNO_x吸収剤１９への流入排気ガスの空燃比と称するとこのNO_x吸収剤１９は流入排気ガスの空燃比がリーンのときにはNO_xを吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したNO_xを放出するNO_xの吸放出作用を行う。なお、NO_x吸収剤１９上流の排気通路内に燃料（炭化水素）或いは空気が供給されない場合には流入排気ガスの空燃比は燃焼室３内に供給される混合気の空燃比に一致し、従ってこの場合にはNO_x吸収剤１９は燃焼室３内に供給される混合気の空燃比がリーンのときにはNO_xを吸収し、燃焼室３内に供給される混合気中の酸素濃度が低下すると吸収したNO_xを放出することになる。

【００１３】上述のNO_x吸収剤１９を機関排気通路内に配置すればこのNO_x吸収剤１９は実際にNO_xの吸放出作用を行うがこの吸放出作用の詳細なメカニズムについては明らかでない部分もある。しかしながらこの吸放出作用は図５に示すようなメカニズムで行われているものと考えられる。次にこのメカニズムについて担体上に白金Ｐｔおよびバリウム Ｂａを担持させた場合を例にとって説明するが他の貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類、希土類を用いても同様なメカニズムとなる。

【００１４】即ち、流入排気ガスがかなりリーンになると流入排気ガス中の酸素濃度が大巾に増大し、図５（Ａ）に示されるようにこれら酸素O_2がO_2^-の形で白金Ｐｔの表面に付着する。一方、流入排気ガス中のＮＯは白金Ｐｔの表面上でO_2^-と反応し、NO_2となる（$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$）。次いで生成された$NO_2$の一部は白金Ｐｔ上で酸化されつつ吸収剤内に吸収されて酸化バリウムＢａＯと結合しながら図５（Ａ）に示されるように硝酸イオンNO_3^-の形で吸収剤内に拡散する。このようにしてNO_xがNO_x吸収剤１９内に吸収される。

【００１５】流入排気ガス中の酸素濃度が高い限り白金Ｐｔの表面でNO_2が生成され、吸収剤のNO_x吸収能力が飽和しない限りNO_2が吸収剤内に吸収されて硝酸イオンNO_3^-が生成される。これに対して流入排気ガ

ス中の酸素濃度が低下してNO_2の生成量が低下すると反応が逆方向（$NO_3^- \rightarrow NO_2$）に進み、斯くして吸収剤内の硝酸イオンNO_3^-がNO_2の形で吸収剤から放出される。即ち、流入排気ガス中の酸素濃度が低下するとNO_x吸収剤１８からNO_xが放出されることになる。図４に示されるように流入排気ガスのリーンの度合が低くなれば流入排気ガス中の酸素濃度が低下し、従って流入排気ガスのリーンの度合を低くすればたとえ流入排気ガスの空燃比がリーンであってもNO_x吸収剤１９からNO_xが放出されることになる。

【００１６】一方、このとき燃焼室３内に供給される混合気がリッチにされて流入排気ガスの空燃比がリッチになると図４に示されるように機関からは多量の未然ＨＣ，ＣＯが排出され、これら未然ＨＣ，ＣＯは白金Ｐｔ上の酸素O_2^-と反応して酸化せしめられる。また、流入排気ガスの空燃比がリッチになると流入排気ガス中の酸素濃度が極度に低下するために吸収剤からNO_2が放出され、このNO_2は図５（Ｂ）に示されるように未然ＨＣ，ＣＯと反応して還元せしめられる。このようにして白金Ｐｔの表面上にNO_2が存在しなくなると吸収剤から次から次へとNO_2が放出される。従って流入排気ガスの空燃比をリッチにすると短時間のうちにNO_x吸収剤１９からNO_xが放出されることになる。

【００１７】即ち、流入排気ガスの空燃比をリッチにするとまず初めに未然ＨＣ，ＣＯが白金Ｐｔ上のO_2^-とただちに反応して酸化せしめられ、ついで白金Ｐｔ上のO_2^-が消費されてもまだ未然ＨＣ，ＣＯが残っていればこの未然ＨＣ，ＣＯによって吸収剤から放出されたNO_xおよび機関から排出されたNO_xが還元せしめられる。従って流入排気ガスの空燃比をリッチにすれば短時間のうちにNO_x吸収剤１９に吸収されているNO_xが放出され、しかもこの放出されたNO_xが還元されるために大気中にNO_xが排出されるのを阻止することができることになる。また、NO_x吸収剤１９は還元触媒の機能を有しているので流入排気ガスの空燃比を理論空燃比にしてもNO_x吸収剤１９から放出されたNO_xが還元せしめられる。しかしながら流入排気ガスの空燃比を理論空燃比にした場合にはNO_x吸収剤１９からNO_xが徐々にしか放出されないためにNO_x吸収剤１９に吸収されている全NO_xを放出させるには若干長い時間を要する。

【００１８】ところで前述したように流入排気ガスの空燃比のリーンの度合を低くすればたとえ流入排気ガスの空燃比がリーンであってもNO_x吸収剤１９からNO_xが放出される。従ってNO_x吸収剤１９からNO_xを放出させるには流入排気ガス中の酸素濃度を低下させればよいことになる。ただし、NO_x吸収剤１９からNO_xが放出されても流入排気ガスの空燃比がリーンであるとNO_x吸収剤１９においてNO_xが還元されず、従ってこの場合にはNO_x吸収剤１９の下流にNO_xを還元しうる触媒を設けるか、或いはNO_x吸収剤１９の下流に還元剤を供給する必要がある。むろんこのようにNO_x吸収剤１９の下流においてNO_xを還元することは可能であるがそれよりもむしろNO_x吸収剤１９においてNO_xを還元する方が好ましい。従って本発明による実施例ではNO_x吸収剤１９からNO_xを放出すべきときには流入排気ガスの空燃比が理論空燃比或いはリッチにされ、それによってNO_x吸収剤１９から放出されたNO_xをNO_x吸収剤１９において還元するようにしている。

【００１９】図３に示されるように本発明による実施例では暖機運転時および全負荷運転時には燃焼室３内に供給される混合気がリッチにされ、また加速運転時には混合気が理論空燃比とされるがそれ以外の大部分の運転領域ではリーン混合気が燃焼室３内において燃焼せしめられる。この場合、燃焼室３内において燃焼せしめられる混合気の空燃比はほぼ１８．０以上であって図１に示される実施例では空燃比が２０から２４程度のリーン混合気が燃焼せしめられる。空燃比が１８．０以上になると三元触媒がたとえリーン空燃比の下で還元性を有していたとしてもNO_xを十分に還元することができず、従ってこのようなリーン空燃比の下でNO_xを還元するために三元触媒を用いることはできない。また、空燃比が１８．０以上であってもNO_xを還元しうる触媒としてＣｕ－ゼオライト触媒があるがこのＣｕ－ゼオライト触媒は耐熱性に欠けるためにこのＣｕ－ゼオライト触媒を用いることは実際問題として好ましくない。従って結局、空燃比が１８．０以上のときにNO_xを浄化するには本発明において使用されているNO_x吸収剤１９を用いる以外には道がないことになる。

【００２０】ところで本発明による実施例では上述したように全負荷運転時には燃焼室３内に供給される混合気がリッチとされ、また加速運転時には混合気が理論空燃比とされるので全負荷運転時および加速運転時にNO_x吸収剤１９からNO_xが放出されることになる。しかしながらこのような全負荷運転或いは加速運転が行われる頻度が少なければ全負荷運転時および加速運転時にのみNO_x吸収剤１９からNO_xが放出されたとしてもリーン混合気が燃焼せしめられている間にNO_x吸収剤１９によるNO_xの吸収能力が飽和してしまい、斯くしてNO_x吸収剤１９によりNO_xを吸収できなくなってしまう。従って本発明による実施例ではリーン混合気が継続して燃焼せしめられているときには図６（Ａ）に示されるように流入排気ガスの空燃比を周期的にリッチにするか、或いは図６（Ｂ）に示されるように流入排気ガスの空燃比が周期的に理論空燃比にされる。なお、この場合、図６（Ｃ）に示されるように周期的にリーンの度合を低下させるようにしてもよいがこの場合にはNO_x吸収剤１９においてNO_xが還元されないために前述したようにNO_x吸収剤１９の下流においてNO_xを還元さ

せなければならない。

【００２１】図６（Ａ）に示すように流入排気ガスの空燃比が周期的にリッチにされる場合についてみるとリーン混合気の燃焼が行われている時間t_1に比べて流入排気ガスの空燃比がリッチにされる時間t_2は極めて短かい。具体的に云うと流入排気ガスの空燃比がリッチにされる時間t_2はほぼ１０秒以内であるのに対してリーン混合気の燃焼が行われている時間t_1は１０数分間から１時間以上の時間となる。即ち、云い換えるとt_2はt_1の５０倍以上の長さとなる。これは図６（Ｂ）および（Ｃ）に示す場合でも同様である。

【００２２】ところで排気ガス中にはSO_xが含まれており、NO_x吸収剤１９にはNO_xばかりでなくSO_xも吸収される。このNO_x吸収剤１９へのSO_xの吸収メカニズムはNO_xの吸収メカニズムと同じであると考えられる。即ち、NO_xの吸収メカニズムを説明したときと同様に担体上に白金Ｐｔおよびバリウム Ｂａを担持させた場合を例にとって説明すると、前述したように流入排気ガスの空燃比がリーンのときには酸素O_2がO_2^-の形で白金Ｐｔの表面に付着しており、流入排気ガス中のSO_2は白金Ｐｔの表面でO_2^-と反応してSO_3となる。次いで生成されたSO_3の一部は白金Ｐｔ上で更に酸化されつつ吸収剤内に吸収されて酸化バリウムＢａＯと結合しながら、硫酸イオンSO_4^{2-}の形で吸収剤内に拡散し、安定した硫酸塩$BaSO_4$を生成する。

【００２３】しかしながらこの硫酸塩$BaSO_4$は安定していて分解しずらく、流入排気ガスの空燃比をリッチにしても硫酸塩$BaSO_4$は分解されずにそのまま残る。従ってNO_x吸収剤１９内には時間が経過するにつれて硫酸塩$BaSO_4$が増大することになり、斯くして時間が経過するにつれてNO_x吸収剤１９が吸収しうるNO_x量が低下することになる。

【００２４】そこで本発明ではNO_x吸収剤１９にSO_xが流入しないように流入する排気ガスの空燃比がリーンであるときにSO_xを吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したSO_xを放出するSO_x吸収剤１８をNO_x吸収剤１９の上流に配置している。このSO_x吸収剤１８はSO_x吸収剤１８に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときにはSO_xを共にNO_xも吸収するがSO_x吸収剤１８に流入する排気ガス中の酸素濃度を低下させると吸収したNO_xばかりでなく吸収したSO_xも放出する。

【００２５】上述したようにNO_x吸収剤１９ではSO_xが吸収されると安定した硫酸塩$BaSO_4$が形成され、その結果NO_x吸収剤１９に流入する排気ガスの空燃比をリッチにしてもSO_xがNO_x吸収剤１９から放出されなくなる。従ってSO_x吸収剤１８に流入する排気ガスの空燃比をリッチにしたときにSO_x吸収剤１８からSO_xが放出されるようにするためには吸収したSO_xが硫酸イオンSO_4^{2-}の形で吸収剤内に存在するようにするか、或いは硫酸塩$BaSO_4$が生成されたとしても硫酸塩$BaSO_4$が安定しない状態で吸収剤内に存在するようにすることが必要となる。これを可能とするSO_x吸収剤１８としてはアルミナからなる担体上に鉄Ｆｅ、マンガンＭｎ、ニッケルＮｉ、錫Ｓｎのような遷移金属およびリチウムＬｉから選ばれた少くとも一つを担持した吸収剤を用いることができる。この場合、アルミナからなる担体上にリチウムＬｉを担持させた吸収剤が最も好ましいことが判明している。

【００２６】このSO_x吸収剤１８ではSO_x吸収剤１８に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに排気ガス中に含まれるSO_2が吸収剤の表面で酸化されつつ硫酸イオンSO_4^{2-}の形で吸収剤内に吸収され、次いで吸収剤内に拡散される。この場合、SO_x吸収剤１８の担体上に白金Ｐｔを担持させておくとSO_2がSO_3^{2-}の形で白金Ｐｔ上にくっつきやすくなり、斯くしてSO_2は硫酸イオンSO_4^{2-}の形で吸収剤内に吸収されやくすなる。従ってSO_2の吸収を促進するためにはSO_x吸収剤１８の担体上に白金Ｐｔを担持させることが好ましい。上述したようにSO_x吸収剤１８に流入する排気ガスの空燃比がリーンになるとSO_xがSO_x吸収剤１８に吸収され、従ってSO_x吸収剤１８の下流に設けられたNO_x吸収剤１９にはNO_xのみが吸収されることになる。

【００２７】一方、前述したようにSO_x吸収剤１８に吸収されたSO_xは硫酸イオンSO_4^{2-}の形で吸収剤内に拡散しているか、或いは不安定な状態で硫酸塩$BaSO_4$となっている。従ってSO_x吸収剤１８に流入する排気ガスの空燃比がリッチ又は理論空燃比になるとSO_x吸収剤１８に吸収されているSO_xがSO_x吸収剤１８から放出されることになる。このとき同時にNO_x吸収剤１９からNO_xが放出される。なお、SO_x吸収剤１８から放出されたSO_xはNO_x吸収剤１９内を通過するがこのときNO_x吸収剤１９に流入する排気ガスはリッチ又は理論空燃比となっているのでSO_xがNO_x吸収剤１９に吸収される危険性はない。

【００２８】ところでSO_x吸収剤１８からのSO_xの放出作用およびNO_x吸収剤１９からのNO_xの放出作用は一定量のNO_xがNO_x吸収剤１９に吸収されたとき、例えばNO_x吸収剤１９の吸収能力の５０％NO_xを吸収したときに行われる。NO_x吸収剤１９に吸収されるNO_xの量は機関から排出される排気ガスの量と排気ガス中のNO_x濃度に比例しており、この場合排気ガス量は吸入空気量に比例し、排気ガス中のNO_x濃度は機関負荷に比例するのでNO_x吸収剤１９に吸収されるNO_x量は正確には吸入空気量と機関負荷に比例することになる。従ってNO_x吸収剤１９に吸収されているNO_xの量は吸入空気量と機関負荷の積の累積値から推定することができるが本発明による実施例では単純化して機関回転数の累積値からNO_x吸収剤１９に吸収されて

いるNO_x量を推定するようにしている。

【００２９】次に図７および図８を参照して本発明によるNO_x吸収剤１９の吸放出制御の一実施例について説明する。図７は一定時間毎に実行される割込みルーチンを示している。図７を参照するとまず初めにステップ１００において基本燃料噴射時間ＴＰに対する補正係数Ｋが１．０よりも小さいか否か、即ちリーン混合気が燃焼せしめられているか否かが判別される。Ｋ＜１．０のとき、即ちリーン混合気が燃焼せめられているときにはステップ１０１に進んで現在の機関回転数ＮＥにΣＮＥを加算した結果がΣＮＥとされる。従ってこのΣＮＥは機関回転数ＮＥの累積値を示している。次いでステップ１０２では累積回転数ΣＮＥが一定値ＳＮＥよりも大きいか否かが判別される。この一定値ＳＮＥはNO_x吸収剤１９にそのNO_x吸収能力の例えば５０％のNO_x量が吸収されていると推定される累積回転数を示している。ΣＮＥ≦ＳＮＥのときには処理サイクルを完了し、ΣＮＥ＞ＳＮＥのとき、即ちNO_x吸収剤１９にそのNO_x吸収能力の５０％のNO_x量が吸収されていると推定されたときにはステップ１０３に進んでNO_x放出フラグがセットされる。NO_x放出フラグがセットされると後述するように機関シリンダ内に供給される混合気がリッチにせしめられる。

【００３０】次いでステップ１０４ではカウント値Ｃが１だけインクリメントされる。次いでステップ１０５ではカウント値Ｃが一定値C_0よりも大きくなったか否か、即ち例えば５秒間経過したか否かが判別される。Ｃ≦C_0のときには処理ルーチンを完了し、Ｃ＜C_0になるとステップ１０６に進んでNO_x放出フラグがリセットされる。NO_x放出フラグがリセットされると後述するように機関シリンダ内に供給される混合気がリッチからリーンに切換えられ、斯くして機関シリンダ内に供給される混合気は５秒間リッチにされることになる。次いでステップ１０７において累積回転数ΣＮＥおよびカウント値Ｃが零とされる。

【００３１】一方、ステップ１００においてＫ≧１．０と判断されたとき、即ち機関シリンダ内に供給されている混合気の空燃比が理論空燃比又はリッチのときにはステップ１０８に進んでＫ≧１．０の状態が一定時間、例えば１０秒間継続したか否かが判別される。Ｋ≧１．０の状態が一定時間継続しなかったときには処理サイクルを完了し、Ｋ≧１．０の状態が一定時間継続したときにはステップ１０９に進んで累積回転数ΣＮＥが零とされる。

【００３２】即ち、機関シリンダ内に供給される混合気が理論空燃比又はリッチとされている時間が１０秒程度継続すればSO_x吸収剤１８に吸収されている大部分のSO_xが放出すると共にNO_x吸収剤１９に吸収されている大部分のNO_xは放出したものと考えられ、従ってこの場合にはステップ１０９において累積回転数ΣＮＥが零とされる。

【００３３】図８は燃料噴射時間ＴＡＵの算出ルーチンを示しており、このルーチンは繰返し実行される。図８を参照するとまず初めにステップ２００において図２に示すマップから基本燃料噴射時間ＴＰが算出される。次いでステップ２０１ではリーン混合気の燃焼を行うべき運転状態であるか否かが判別される。リーン混合気の燃焼を行うべき運転状態でないとき、即ち暖機運転時、又は加速運転時又は全負荷運転時のときにはステップ２０２に進んで補正係数Ｋが算出される。機関暖機運転時にはこの補正係数Ｋは機関冷却水温の関数であり、Ｋ≧１．０の範囲で機関冷却水温が高くなるほど小さくなる。また、加速運転時には補正係数Ｋは１．０とされ、全負荷運転時には補正係数Ｋは１．０よりも大きな値とされる。次いでステップ２０３では補正係数ＫがＫｔとされ、次いでステップ２０４において燃料噴射時間ＴＡＵ（＝ＴＰ・Ｋｔ）が算出される。このときには機関シリンダ内に供給される混合気が理論空燃比又はリッチとされる。

【００３４】一方、ステップ２０１においてリーン混合気の燃焼を行うべき運転状態であると判別されたときにはステップ２０５に進んでNO_x放出フラグがセットされているか否かが判別される。NO_x放出フラグがセットされていないときにはステップ２０６に進んで補正係数Ｋが例えば０．６とされ、次いでステップ２０７において補正係数ＫがＫｔとされた後にステップ２０４に進む。従ってこのときには機関シリンダ内にリーン混合気が供給される。一方、ステップ２０５においてNO_x放出フラグがセットされたと判断されたときにはステップ２０８に進んで予め定められた値ＫＫがＫｔとされ、次いでステップ２０４に進む。この値ＫＫは機関シリンダ内に供給される混合気の空燃比が１２．０から１３．５程度となる１．１から１．２程度の値である。従ってこのときには機関シリンダ内にリッチ混合気が供給され、それによってSO_x吸収剤１８に吸収されているSO_xが放出されると共にNO_x吸収剤１９に吸収されているNO_xが放出されることになる。なお、NO_x放出時に混合気を理論空燃比にする場合にはＫＫの値は１．０とされる。

【００３５】図９に別の実施例を示す。この実施例において図１に示す実施例と同一の構成要素は同一の符号で示す。図９に示されるようにこの実施例では排気マニホルド１６がSO_x吸収剤４０を内蔵したケーシング４１入口部に連結され、ケーシング４０出口部は排気管４２を介してNO_x吸収剤４３を内蔵したケーシング４４の入口部に連結される。この実施例においても燃焼室３内においてリーン混合気が燃焼せしめられているときにはSO_x吸収剤４０にSO_xが吸収されると共にNO_x吸収剤４３にNO_xが吸収される。一方、燃焼室３内に供給される混合気がリッチ又は理論空燃比にされるとSO

$_x$吸収剤４０からSO_xが放出され、NO_x吸収剤４３からNO_xが放出される。

【００３６】図１０は本発明をディーゼル機関に適用した場合を示している。なお、図１０において図１と同様な構成要素は同一の符号で示す。ディーゼル機関では通常あらゆる運転状態において空気過剰率が１．０以上、即ち燃焼室３内の混合気の平均空燃比がリーンの状態で燃焼せしめられる。従ってこのとき排出されるSO_xはSO_x吸収剤１８に吸収され、このとき排出されるNO_xはNO_x吸収剤１９に吸収される。一方、SO_x吸収剤１８からSO_xを放出すると共にNO_x吸収剤１９からNO_xを放出すべきときにはSO_x吸収剤１８およびNO_x吸収剤１９への流入排気ガスの空燃比がリッチにされる。この場合、図１０に示す実施例では燃焼室３内の混合気の平均空燃比はリーンにしておいてSO_x吸収剤１８上流の機関排気通路内に炭化水素を供給することによりSO_x吸収剤１８およびNO_x吸収剤１９への流入排気ガスの空燃比がリッチにされる。

【００３７】図１０を参照するとこの実施例ではアクセルペダル５０の踏み込み量に比例した出力電圧を発生する負荷センサ５１が設けられ、この負荷センサ５１の出力電圧はＡＤ変換器５２を介して入力ポート３５に入力される。また、この実施例では排気管１７内に還元剤供給弁６０が配置され、この還元剤供給弁６０は供給ポンプ６１を介して還元剤タンク６２に連結される。電子制御ユニット３０の出力ポート３６は夫々駆動回路３８を介して還元剤供給弁６０および供給ポンプ６１に接続される。還元剤タンク６２内にはガソリン、イソオクタン、ヘキサン、ヘプタン、軽油、灯油のような炭化水素、或いは液体の状態で保存しうるブタン、プロパンのような炭化水素が充填されている。

【００３８】この実施例では通常燃焼室３内の混合気は空気過剰のもとで、即ち平均空燃比がリーンの状態で燃焼せしめられており、このとき機関から排出されたSO_xがSO_x吸収剤１８に吸収されると共に機関から排出されたNO_xがNO_x吸収剤１９に吸収される。SO_x吸収剤１８からSO_xを放出すると共にNO_x吸収剤１９からNO_xを放出すべきときには供給ポンプ６１が駆動されると共に還元剤供給弁６０が開弁せしめられ、それによって還元剤タンク６２内に充填されている炭化水素が還元剤供給弁６０から排気管１７に一定時間、例えば５秒間から２０秒間程度供給される。このときの炭化水素の供給量はSO_x吸収剤１８およびNO_x吸収剤１９に流入する流入排気ガスの空燃比がリッチとなるように定められており、従ってこのときにSO_x吸収剤１８からSO_xが放出され、NO_x吸収剤１９からNO_xが放出されることになる。

【００３９】図１１はこのNO_x放出処理を実行するためのルーチンを示しており、このルーチンは一定時間毎の割込みによって実行される。図１１を参照するとまず初めにステップ３００において現在の機関回転数ＮＥにΣＮＥを加算した結果がΣＮＥとされる。従ってこのΣＮＥは機関回転数ＮＥの累積値を示している。次いでステップ３０１では累積回転数ΣＮＥが一定値ＳＮＥよりも大きいか否かが判別される。この一定値ＳＮＥはNO_x吸収剤１９にそのNO_x吸収能力の例えば５０％のNO_x量が吸収されていると推定される累積回転数を示している。ΣＮＥ≦ＳＮＥのときには処理サイクルを完了し、ΣＮＥ＞ＳＮＥのとき、即ちNO_x吸収剤１９にそのNO_x吸収能力の５０％のNO_x量が吸収されていると推定されたときにはステップ３０２に進んで供給ポンプ６１が一定時間、例えば５秒間から２０秒間程度駆動される。次いでステップ３０３では還元剤供給弁６０が一定時間、例えば５秒間から２０秒間程度開弁せしめられ、次いでステップ３０４において累積回転数ΣＮＥが零とされる。

【００４０】

【発明の効果】NO_x吸収剤を長時間使用してもNO_x吸収剤の高いNO_x吸収能力を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】内燃機関の全体図である。

【図２】基本燃料噴射時間のマップを示す図である。

【図３】補正係数Ｋの変化を示す図である。

【図４】機関から排出される排気ガス中の未然ＨＣ，ＣＯおよび酸素の濃度を概略的に示す線図である。

【図５】NO_xの吸放出作用を説明するための図である。

【図６】NO_x放出タイミングを示す図である。

【図７】割込みルーチンを示すフローチャートである。

【図８】燃料噴射時間ＴＡＵを算出するためのフローチャートである。

【図９】内燃機関の別の実施例を示す全体図である。

【図１０】内燃機関の更に別の実施例を示す全体図である。

【図１１】NO_x放出処理を行うためのフローチャートである。

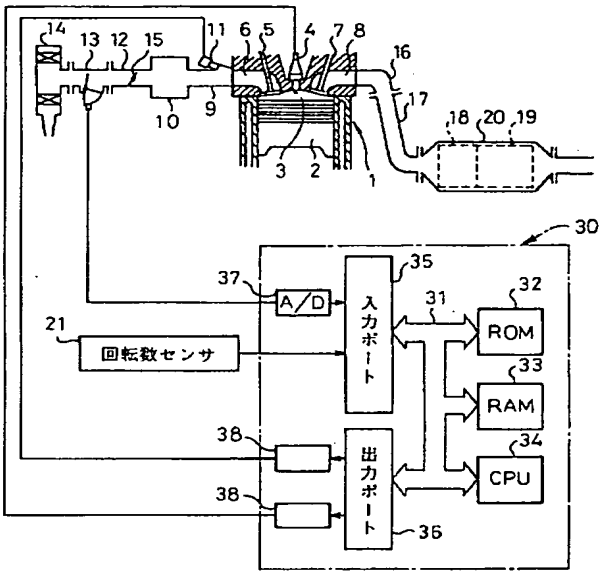
【符号の説明】

１６…排気マニホルド

１８，４０…SO_x吸収剤

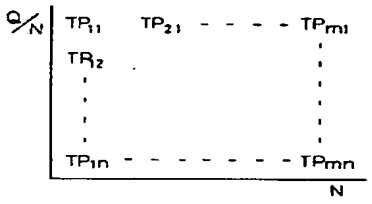
１９，４３…NO_x吸収剤

【図１】

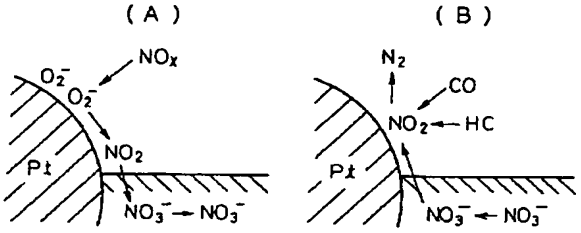


16…排気マニホルド
18…ＳＯｘ吸収剤
19…ＮＯｘ吸収剤

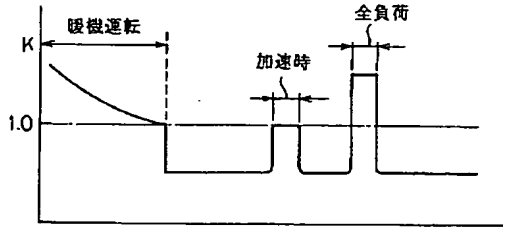
【図２】



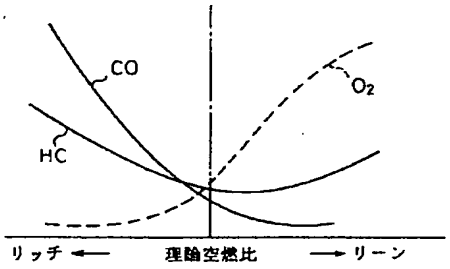
【図５】



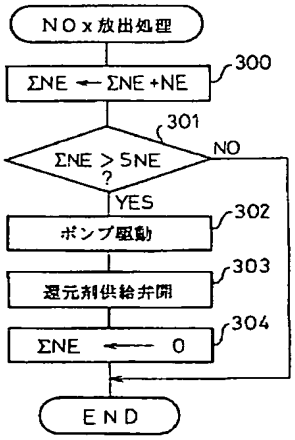
【図３】



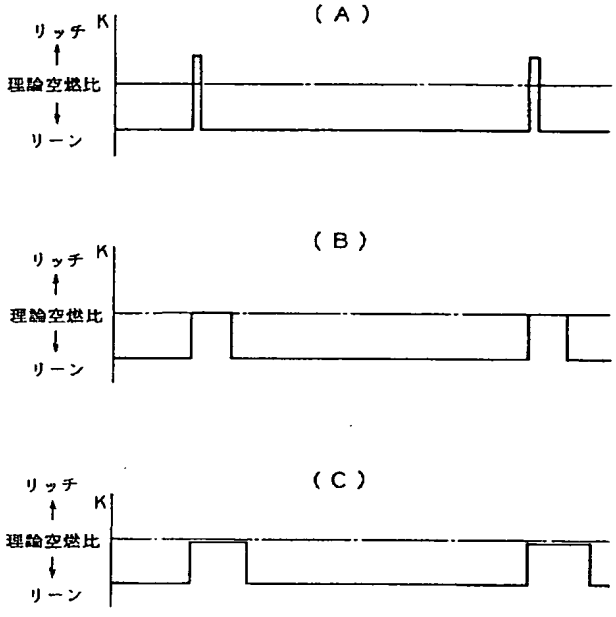
【図４】



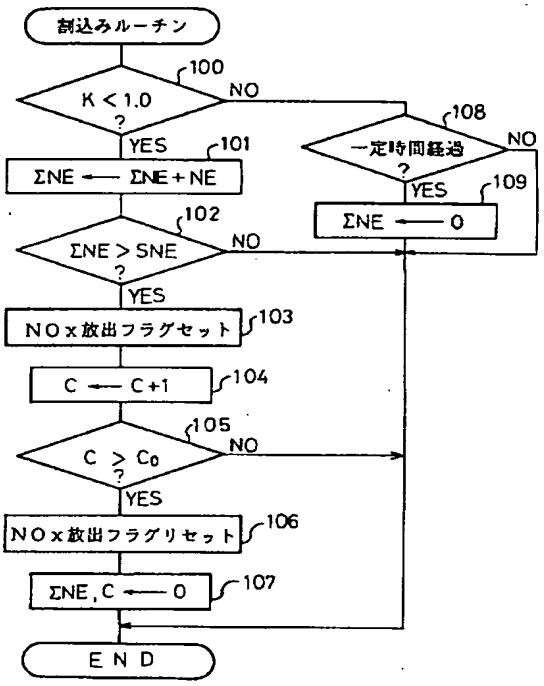
【図１１】



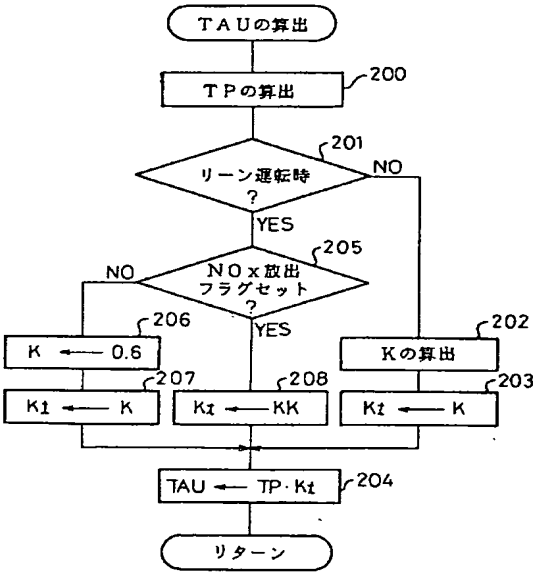
【図６】


（Ａ）
リッチ
K
理論空燃比
リーン
（Ｂ）
リッチ
K
理論空燃比
リーン
（Ｃ）
リッチ
K
理論空燃比
リーン

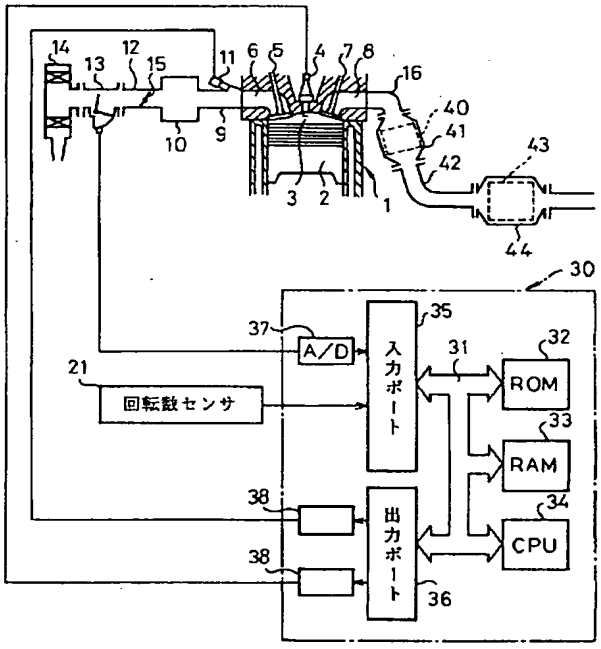
【図７】


割込みルーチン
100
K＜1.0
?
NO
YES
101
ΣNE ← ΣNE＋NE
102
ΣNE＞SNE
?
NO
YES
103
NOx放出フラグセット
104
C ← C+1
105
C ≧ C0
?
NO
YES
106
NOx放出フラグリセット
107
ΣNE, C ← 0
108
一定時間経過
?
NO
YES
109
ΣNE ← 0
END

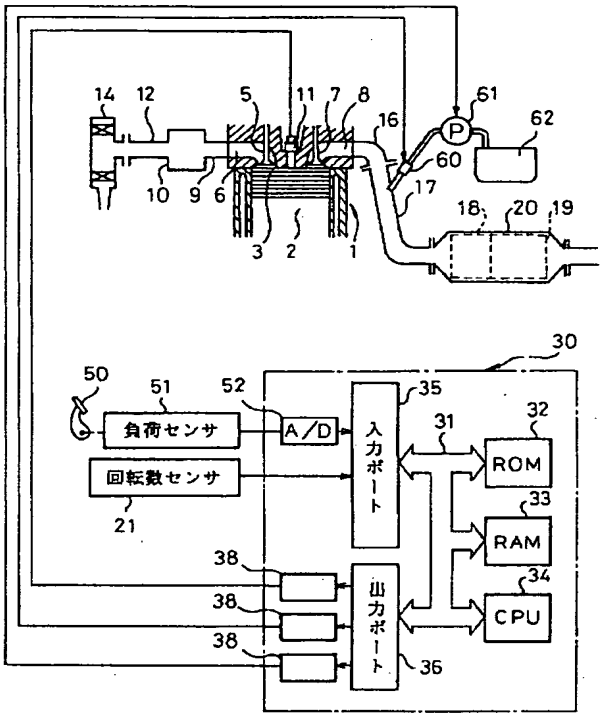
【図８】


TAUの算出
TPの算出
200
201
リーン運転時
?
NO
YES
205
NOx放出
フラグセット
?
NO
YES
206
K ← 0.6
202
Kの算出
207
K1 ← K
208
K1 ← KK
203
K1 ← K
TAU ← TP・K1
204
リターン

【図９】


14
13
12
15
11
6
5
4
7
8
16
40
41
42
43
44
10
9
3
2
1
30
37
A/D
35
入力ポート
31
32
ROM
21
回転数センサ
33
RAM
38
34
CPU
38
出力ポート
36

【図１０】



フロントページの続き

(72) 発明者　井口　哲
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内